

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: **87105776.6**

⑪ Int. Cl.4: **C10L 1/32 , B01F 17/00**

⑫ Anmeldetag: **18.04.87**

⑬ Priorität: **25.04.86 DE 3614040**

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.10.87 Patentblatt 87/44**

⑮ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑰ Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

⑱ Erfinder: **Schmid, Karl-Heinz, Dr.**  
**Stifterstrasse 10**  
**D-4020 Mettmann(DE)**

⑳ **Trübungsfreie Stabilisierung von Wasser in Kohlenwasserstofffraktionen des Diesel- bzw. Heizölbereichs.**

㉑ Die Erfindung betrifft die Verwendung eines mehrkomponentigen Tensidgemisches aus wenigstens 2 Komponenten der Klasse A, gewünschtenfalls in Abmischung mit Tensiden der Klassen B und/oder C, mit einer Trübungstemperatur des Tensidgemisches von 35 bis 70 °C - bestimmt nach DIN 53817 (5 g Tensidgemisch in 25 g einer wäßrigen 25 %igen Butyldiglykollösung) zur trübungsfreien Emulgierung und Stabilisierung von Wasser in Kohlenwasserstofffraktionen des Diesel-bzw. Heizölbereiches, wobei gilt:

Tensidklasse A: Ethoxylate von Octylphenol, Nonylphenol und Isotridecylalkohol mit jeweils 1 bis 7 EO,

Tensidklasse B: Kokosalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO,

Tensidklasse C: Oleylalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO.

**EP 0 242 832 A2**

**"Trübungsfreie Stabilisierung von Wasser in Kohlenwasserstofffraktionen des Diesel-bzw. Heizölbereichs"**

Die Erfindung betrifft neue Möglichkeiten der Emulgierung und Stabilisierung beschränkter Wassermengen in Kohlenwasserstofffraktionen des täglichen Bedarfs, insbesondere in solchen Fraktionen des Diesel- bzw. Heizölbereichs.

Technische Kohlenwasserstofffraktionen der genannten Art enthalten bekanntlich beschränkte Wassermengen, die beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% liegen können. Dies wird meist dadurch verursacht, daß in Leitungen oder Lagertanks herrührend von Spül- und Reinigungsoperationen noch geringe Wassermengen vorhanden sind, oder daß diese sich infolge der Luftfeuchtigkeit als Kondensationswasser in den Lagertanks bilden. Da Wasser in Diesel- bzw. Heizöl nur mit weniger als 0,5 Gew.-% löslich ist, treten mit größeren Wassermengen getrennte Phasen auf. In der Praxis ergeben sich hieraus bei der Lagerung von wasserhaltigen Diesel- und Heizöl unerwünschte Nebeneffekte wie z.B. die Korrosion der Lagertanks.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, beschränkte Wassermengen der hier betroffenen Größenordnung zuverlässig in Kohlenwasserstofffraktionen der genannten Art emulgieren und derart stabilisieren zu können, daß trübungsfreie klare einphasige Flüssigkeiten selbst dann vorliegen, wenn das Gut auf Temperaturen bis unterhalb des Gefrierpunktes, beispielsweise auf Temperaturen bis -5 bis -10 °C abgekühlt wird.

Die technische Lösung der Erfindung liegt in der Verwendung bestimmt ausgewählter Tensidgemische als Emulgatoren und/oder Stabilisatoren für die hier beschriebenen Wassergehalte der Kohlenwasserstofffraktionen des Diesel- bzw. Heizölbereichs.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung eines mehrkomponentigen Tensidgemisches aus wenigstens 2 Komponenten der nachstehend aufgeführten Tensidklasse A, gewünschtenfalls in Abmischung mit Tensiden der nachfolgend angeführten Tensidklassen B und/oder C, wobei das mehrkomponentige Tensidgemisch eine Trübungstemperatur von 35 bis 70 °C aufweist - bestimmt nach DIN 53917 - zur trübungsfreien Emulgierung und Stabilisierung von Wasser in Kohlenwasserstofffraktionen der genannten Art, wobei im einzelnen gilt:

Tensidklasse A: Ethoxylate von Octylphenol, Nonylphenol und/oder Isotridecylalkohol mit jeweils 1 bis 7 EO (Ethylenoxideinheiten),

Tensidklasse B: Kokosalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO,

Tensidklasse C: Oleylalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO.

Es hat sich gezeigt, daß durch diese Auswahl der bestimmten Tensidklassen A, B und C in Verbindung mit der Festlegung der Hydrophilie des eingesetzten Tensidgemisches - bestimmt an der Trübungstemperatur nach DIN 53917 - eine Lösung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe erreicht wird.

Zwingend sieht die Erfindung den Einsatz eines Gemisches von wenigstens 2 Tensiden aus der Klasse A vor. Die Mitverwendung von Tensiden aus den Klassen B und/oder C kann wünschenswert sein, ist jedoch nicht erforderlich. Die geeignete Auswahl der jeweiligen Mischungskomponenten ist im Rahmen der angegebenen Stoffklassen durch einfache Untersuchungen des Trübungspunktes des jeweils zu verwendenden Tensidgemisches nach DIN 53917 möglich. Hier wird bekanntlich die Trübungstemperatur einer Lösung von 5 g des Tensids bzw. Tensidgemisches in 25 g einer wäßrigen 25 %igen Butyldiglykollösung bestimmt. Erfindungsgemäß soll die Trübungstemperatur der zur Emulgierung bzw. Stabilisierung eingesetzten Tensidgemische aus den Klassen A und gewünschtenfalls B und/oder C bevorzugt im Bereich von 40 bis 60 °C und insbesondere im Bereich von 45 bis 55 °C liegen.

Durch Auswahl und Zusammenstellung der erfindungsgemäß angegebenen Tensidkomponenten gelingt die sichere Emulgierung bzw. Stabilisierung des im Kohlenwasserstoffgemisch vorliegenden Wassergehaltes - der üblicherweise bis zu etwa 5 Gew.-% betragen kann - unter Mitverwendung von 0,5 bis 10 Gew.-% des Tensidgemisches zu klaren, beständigen Lösungen auch dann, wenn die wasserhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen auf Temperaturen nur unterhalb der Raumtemperatur und sogar unterhalb von 0 °C gekühlt werden. Häufig beträgt der Wassergehalt der hier betroffenen Kohlenwasserstofffraktionen nicht mehr als etwa 3 Gew.-%. Hier können dann unter Mitverwendung von bis zu etwa 5 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis 5 Gew.-% der erfindungsgemäßen Tensidmischungen - jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Diesel- bzw. Heizölfraction - klare Lösungen hergestellt werden, die bei Temperaturen bis -4 °C und auch noch darunter unveränderte einphasige Beschaffenheit aufweisen. Die geschilderten Störanfälligkeiten in der praktischen Handhabung der hier betroffenen Kohlenwasserstofffraktionen sind damit für die praktischen Bedürfnisse des Alltags zuverlässig beseitigt.

Wie angegeben werden aus der Tensid-Klasse A wenigstens 2 Tenside in Mischung miteinander eingesetzt. Besonders geeignet kann es hier sein, Ethoxylate der genannten Art mit 3 EO in Kombination mit Ethoxylaten der genannten Art mit 5 EO abzumischen. Dabei kann Nonylphenolethoxylaten der genannten Art besondere Bedeutung zukommen.

5 Bevorzugte Tensidmischungen für die erfindungsgemäße Verwendung liegen innerhalb der folgenden Bereiche:

20 bis 60 Gew.-% Nonylphenol-3 EO

20 bis 80 Gew.-% Nonylphenol-5 EO

0 bis 30 Gew.-% Oleyl-und/oder Kokosalkohol-5 EO

10 Die Tensidkomponente B basiert in der bevorzugten Ausführungsform auf einem Kokosalkohol der folgenden C-Kettenverteilung: C<sub>12</sub>-55 Gew.-%, C<sub>14</sub>-25 Gew.-%, C<sub>16</sub>-10 Gew.-% und C<sub>18</sub>-10 Gew.-%.

Die Oleylalkoholbasis zur Tensidkomponente C kann Jodzahlen im Bereich von 40 bis 170 aufweisen.

Die erfindungsgemäß zur Wasserstabilisierung eingesetzten Tensidkomponenten sind wohlfeile Handelsprodukte. In der beabsichtigten Verwendung der entsprechend beladenen Kohlenwasserstofffraktionen - insbesondere bei der Verbrennung dieser Kohlenwasserstofffraktionen zur Energieerzeugung - stören diese Komponenten nicht.

### Beispiel

20 Unter Einsatz verschiedener Tensidgemische gemäß der Erfindung wird die Beschaffenheit von Diesel/Wasser-Mischungen beurteilt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung des Tensidgemisches, die Trübungstemperatur (DIN 53917) des Tensidgemisches und die Beurteilung der Emulsionsbeschaffenheit bei 20 °C bei der folgenden Grundrezeptur an:

25 Diesel-Kohlenwasserstoffgemisch 95 Gew.-%  
erfindungsgemäße Tensidmischung 4 Gew.-%  
Wasser 1 Gew.-%

30

35

40

45

50

55

Tabelle

Bei- spie- le	Zusammensetzung des Tensidgemisches	Gew.-%	Trübungs- tempera- (DIN 53917) bei 20 °C	Beurteilung der Emulsion
1.	Nonylphenol-3 EO	60	48 °C	klar
	Nonylphenol-5 EO	30		
	Kokosalkohol-7 EO	10		
2.	Nonylphenol-3 EO	50	47 °C	klar
	Nonylphenol-5 EO	30		
	Kokosalkohol-5 EO	20		
3.	Nonylphenol-3 EO	50	50 °C	klar
	Nonylphenol-5 EO	30		
	Oleylalkohol-7 EO	20		
4.	Nonylphenol-3 EO	20	50 °C	klar
	Nonylphenol-6 EO	80		
5.	Nonylphenol-3 EO	25	57 °C	klar
	Nonylphenol-5 EO	25		
	Oleylalkohol-5 EO	50		

**Ansprüche**

- 1) Verwendung eines mehrkomponentigen Tensidgemisches aus wenigstens 2 Komponenten der Klasse A, gewünschtenfalls in Abmischung mit Tensiden der Klassen B und/oder C, mit einer Trübungstemperatur des Tensidgemisches von 35 bis 70 °C - bestimmt nach DIN 53917 (5 g Tensidgemisch in 25 g einer wäßrigen 25 %igen Butyldiglykollösung) zur trübungsfreien Emulgierung und Stabilisierung von Wasser in Kohlenwasserstofffraktionen des Diesel- bzw. Heizölbereichs, wobei gilt:
- Tensidklasse A: Ethoxylate von Octylphenol, Nonylphenol und Isotridecylalkohol mit jeweils 1 bis 7 EO,
- Tensidklasse B: Kokosalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO,
- Tensidklasse C: Oleylalkohol-Ethoxylate mit 1 bis 7 EO.
- 2) Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenwasserstofffraktionen eines Wassergehaltes bis zu etwa 5 Gew.-% unter Mitverwendung von 0,5 bis 10 Gew.-% des Tensidgemisches auch bei Temperaturen bis unterhalb des Gefrierpunktes zu klaren Lösungen stabilisiert sind.
- 3) Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Tensidklasse A Ethoxylate mit 3 EO in Abmischung mit Ethoxylaten mit 5 EO vorliegen.

4) Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Tensidmischungen innerhalb der folgenden Bereiche vorliegen:

20 bis 60 Gew.-% Nonylphenol-3 EO

20 bis 80 Gew.-% Nonylphenol-5 EO

6 0 bis 30 Gew.-% Oleyl-und/oder Kokosalkohol-5 EO.

5) Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Tensidgemische eine Trübungstemperatur (DIN 53917) im Bereich von 40 bis 60 °C, vorzugsweise von 45 bis 55 °C aufweisen.

10 6) Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Wassergehalten bis zu 3 Gew.-% im Kohlenwasserstoffgemisch 1 bis 5 Gew.-% des Tensidgemisches vorliegen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DERWENT-ACC-NO: 1987-300518

DERWENT-WEEK: 198743

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Specified mixt. of nonionic ethoxylate  
surfactants -  
added to mixts of water and diesel fuel or fuel  
oil, to  
produce stable clear emulsion

INVENTOR: SCHMID, K H

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATA: 1986DE-3614040 (April 25, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO		PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC		
EP 242832 A		October 28, 1987	G
005	N/A		
CA 1288412 C		September 3, 1991	N/A
000	N/A		
DE 3614040 A		November 5, 1987	N/A
000	N/A		
DE 3774613 G		January 2, 1992	N/A
000	N/A		
EP 242832 B		November 21, 1991	N/A
000	N/A		
JP 62260890 A		November 13, 1987	N/A
000	N/A		

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE BE DE FR GB IT

CITED-DOCUMENTS: A3...198906; DE 2653026 ; EP 147506 ; No-SR.Pub ;  
WO 8504183

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
EP 242832A	N/A	1987EP-0105776
April 18, 1987		
DE 3614040A	N/A	1986DE-3614040
April 25, 1986		
JP 62260890A	N/A	1987JP-0102983
April 25, 1987		

INT-CL (IPC): B01F017/00, C07C039/06 , C10L001/32 , C10M129/88

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 242832A

BASIC-ABSTRACT:

Surfactant mixt. is claimed for emulsifying without cloudiness and stabilising water in hydrocarbons in the diesel and fuel oil ranges. The surfactant mixt. comprises at least 2 surfactants of class A, opt. mixed with surfactants of classes B and/or C, the mixt. having a turbidity temp. (DIN 53917) of 35-70 deg.C, where the surfactant classes comprise: A = 1-7 mol. ethoxylates of octylphenol, nonylphenol and isotridecyl alcohol; B = 1-7 mol. ethoxylates of coco alcohol; C = 1-7 mol. ethoxylates of oleyl alcohol.

USE/ADVANTAGE - H2O contents of up to about 5 wt.% in the oil can be emulsified with 0.5-10 wt.% of the surfactant mixt. to clear mixts., stable to below 0 deg.C. or H2O contents of up to about 3 wt.% can be stabilised by about 1-5 wt.% of the surfactant mixt. to give clear mixts. stable to -4 deg.C and below. Corrosion of pipes and storage tanks by water, originating from atmospheric moisture and then sepg. from the oil as a separate layer, can be prevented. The surfactants are inexpensive commercial prods.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 242832B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Surfactant mixt. is claimed for emulsifying without cloudiness and stabilising water in hydrocarbons in the diesel and fuel oil ranges. The surfactant mixt. comprises at least 2 surfactants of class A, opt. mixed with surfactants of classes B and/or C, the mixt. having a turbidity temp. (DIN 53917) of 35-70 deg.C, where the surfactant classes comprise: A = 1-7 mol. ethoxylates of

octylphenol, nonylphenol and isotridecyl alcohol; B = 1-7 mol. ethoxylates of coco alcohol; C = 1-7 mol. ethoxylates of oleyl alcohol.

USE/ADVANTAGE - H<sub>2</sub>O contents of up to about 5 wt.% in the oil can be emulsified with 0.5-10 wt.% of the surfactant mixt. to clear mixts., stable to below 0 deg.C. or H<sub>2</sub>O contents of up to about 3 wt.% can be stabilised by about 1-5 wt.% of the surfactant mixt. to give clear mixts. stable to -4 deg.C and below.

Corrosion of pipes and storage tanks by water, originating from atmospheric moisture and then sepg. from the oil as a separate layer, can be prevented.

The surfactants are inexpensive commercial prods.